

09/674167
PCT/JP99/02052
EU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16.04.90

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 5月26日

REC'D 14 JUN 1999

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第144875号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

キレスト株式会社
中部キレスト株式会社

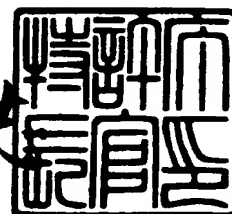
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 5月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出証番号 出証特平11-3033320

【書類名】 特許願

【整理番号】 23400

【提出日】 平成10年 5月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 13/00

【発明の名称】 フィルターおよび該フィルターを用いた液体の清浄化法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 南部 信義

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 伊藤 治

【特許出願人】

【識別番号】 592211194

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】 キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596148629

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

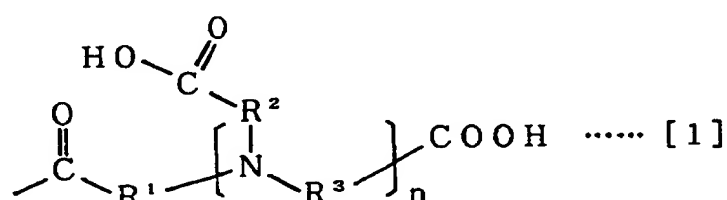
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルターおよび該フィルターを用いた液体の清浄化法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中に下記一般式〔1〕で示されるアシル基を持った基が導入されたキレート形成性繊維が配置されていることを特徴とするフィルター。

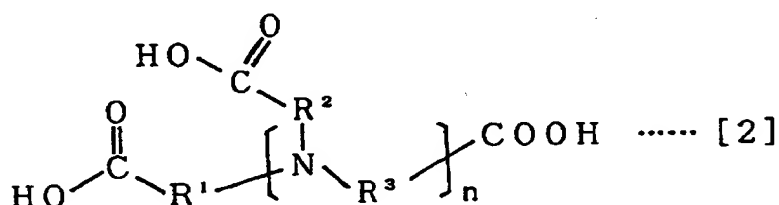
【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は 1～4 の整数を表わす)

【請求項 2】 キレート形成性繊維が、繊維を構成する分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に下記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させることによって得たものである請求項 1 に記載のフィルター。

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は 1～4 の整数を表わす)

【請求項 3】 前記アシル基の下記式によって計算される置換率が 10 重量 % 以上である請求項 2 に記載のフィルター。

$$\text{置換率 (重量\%)} = \left[\frac{\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量}}{\text{反応前の繊維重量}} \right] \times 100$$

【請求項 4】 前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物が、

ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸2無水物、ジエチレントリアミン五酢酸2無水物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載のフィルター。

【請求項5】 繊維が天然繊維、再生繊維、合成繊維から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のフィルター。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載されたフィルターに液体を通し、該液体中の金属イオンと不溶性夾雑物を除去することを特徴とする液体の清浄化法。

【請求項7】 液体が水性液である請求項6に記載の清浄化法。

【請求項8】 液体が油性液である請求項6に記載の清浄化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非処理液体中の金属イオンと不溶性夾雑物を効率よく除去して清浄化することのできる新規なフィルターと、該フィルターを用いた液体の清浄化法に関するものであり、このフィルターは、水性液や油性液中に含まれる金属イオン、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の有害重金属イオンを効率よく除去すると共に、それら被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物も同時に除去することができるので、例えば産業排水、飲料水、食品加工用水等の水、あるいは食用油や食品加工油等の油の浄化などに有効利用できる。

【0002】

【従来の技術】

産業廃水等には様々の有害イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれら有害金属イオンは、排水処理によって十分に除去することが必要とされる。また河川や地下水中に含まれる重金属成分も人体に悪影響を及ぼすので、水を有効利用するに当たっては十分に配慮しなければならない。更に、食用油や食品加工油などを製造する際に水素化触媒等として混入してくる可能性のある金属についても、可及的に除去する必要がある。

【0003】

また、用水や食品加工用水、食用油や食品加工油などとして利用する際には、上記の様な金属成分の他に不溶性夾雑物の除去も必要となるが、これらを同時に除去することのできる装置は提案されていない。

【0004】

本発明は、これら有害金属イオンやその化合物を水あるいは食用油等の被処理液体から効率よく吸着除去すると共に、該被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物を同時に効率よく除去し清浄化することのできるフィルターを提供し、更には、該フィルターを用いて水や油などの被処理液体を清浄化することのできる技術を提供するものである。

【0005】

従来より、用排水中の有害金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着し分離する効果は必ずしも満足し得るものとは言えない。

【0006】

また、金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的に捕捉する性質をもったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた選択捕捉性を有しているので、水処理分野での重金属の除去や捕捉などに利用されている。しかしながら、キレート樹脂の大半は単純にイミノジ酢酸を導入したものであってキレート形成能が低く、特にpH域では選択吸着性に欠けるという欠点がある。

【0007】

また通常イオン交換樹脂やキレート形成性樹脂は、ジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であり、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、処理効率にも問題があった。更に、再生せず使い捨てにするタイプのものでは、焼却処分が困難であるため、使用済み樹脂を如何に減容するかも大きな問題となってくる。

【0008】

こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を解消するものとして、繊維状あるいはシート状のキレート材が提案されている（特開平7-10925号）。こ

の繊維状あるいはシート状のキレート材は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート性官能基が表面に存在するため、吸・脱着効率が高められ、更には焼却処分等も容易に行なえるなど、多くの利点を有している。しかしながら、該繊維状あるいはシート状のキレート材は、その製造法が煩雑であり、また電離性放射線を用いた方法を採用しなければならないため、設備面、安全性、製造コスト等の点で多くの問題が指摘される。

【0009】

更に従来のキレート樹脂あるいは繊維状やシート状のキレート材では、前述の如くある程度の金属イオン捕捉能を発揮するが、被処理液体中に少なからず混入している不溶性夾雑物に対する除去までは期待されておらず、そのため、それら不溶性夾雑物を除去して被処理液体を十分に清浄化するには、キレート樹脂等による金属イオン除去の前あるいは後で被処理液体中の不溶性夾雑物を除去しなければならない、確実な清浄化効果を得るには少なくとも2工程の処理が必要となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その第1の目的は、金属イオンやその化合物に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易でしかも簡単かつ安全な方法で安価に製造し得る様なキレート形成性繊維を開発し、該キレート繊維の特殊性をうまく活用して、被処理液体中の金属イオンと不溶性夾雑物を同時に効率よく除去することのできるフィルターを提供し、更には該フィルターを用いて液体を効率よく清浄化することのできる方法確立することにある。

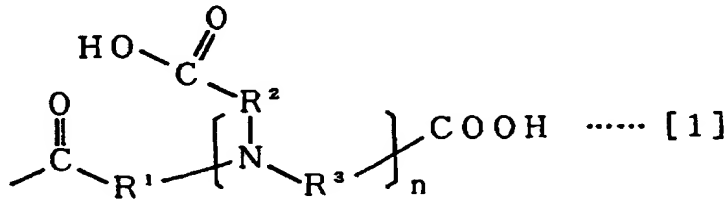
【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明に係るフィルターは、フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中に下記一般式〔1〕で示されるアシル基を持った基が導入されたキレート形成性繊維が配置されたものであるところに要旨がある。

【0012】

【化3】



【0013】

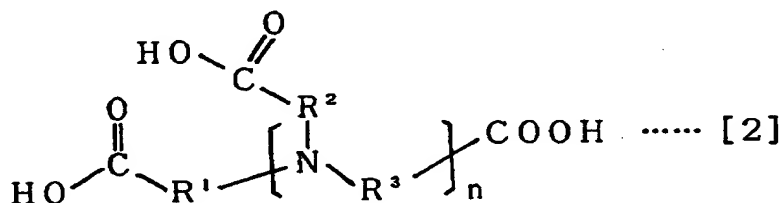
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は 1~4 の整数を表わす)

【0014】

該フィルターの主たる構成要素となるキレート形成性繊維は、ベース繊維を構成する分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に下記一般式【2】で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させることによって得たものが好ましく使用され、

【0015】

【化4】



【0016】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は 1~4 の整数を表わす)

【0017】

金属イオン捕捉能を高める上では、前記アシル基の下記式によって計算される置換率が 10 重量%以上であるキレート形成性繊維を使用することが望ましい。

$$\text{置換率 (重量\%)} = \left[\frac{(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量})}{\text{反応前の繊維重量}} \right] \times 100$$

【0018】

また、該キレート生成性繊維を製造する際に使用される前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物としては、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸2無水物、ジエチレントリアミン五酢酸2無水物よりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、又これらキレート形成性官能基が導入されるベース繊維としては、天然繊維、再生繊維、合成繊維を単独で、あるいは必要により2種以上を組合せて使用できる。

【0019】

また本発明に係る清浄化法は、前述したフィルターに水性液や油性液などの液体を通し、該液体中の金属イオンと不溶性夾雑物を除去して清浄化するところに特徴を有している。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明に係るフィルターの構成素材となる金属キレート形成性繊維は、上記の様に、繊維分子中に前記一般式〔1〕で示されるアシル基を置換基として有し、このアシル基は、その中に存在する窒素やカルボン酸が銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れた選択吸着性を有しており、且つ該選択吸着活性基が繊維表面に露出しているので、この繊維は、該アシル基の存在によって優れた金属イオン選択吸着活性を発揮する。

【0021】

尚、前記一般式〔1〕の $R^1 \sim R^3$ で示される低級アルキレン基としては、 $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチレン、エチレン、プロピレンである。また繰返し数 n として特に好ましいのは1または2である。

【0022】

金属キレート形成能が付与されるベース繊維の種類は特に制限されず、例えば綿、麻などを始めとする種々の植物繊維；絹、羊毛などを始めとする種々の動物性繊維；ビスコースレーヨン、アセテートなどを始めとする種々の再生繊維；ポリアミド、アクリル、ポリエステルなどを始めとする様々の合成繊維を使用することができ、これらの繊維は必要に応じて各種の変性を加えたものであっても構

わない。

【0023】

これらベース繊維の中でも特に好ましいのは、繊維分子中にヒドロキシル基やアミノ基等の反応性官能基を有する植物性繊維や動物性繊維、再生繊維であり、これらの繊維であれば、該繊維分子中の反応性官能基を利用して前述の様な金属キレート形成能を持った基を容易に導入することができるので好ましい。もっとも、原料繊維自体が反応性官能基を有していない場合であっても、これを酸化など任意の手段で変性して反応性官能基を導入し、この官能基を利用して前述の様な基を導入することも可能である。

【0024】

ここで用いられる繊維の性状にも特に制限がなく、長繊維のマルチフィラメント、短繊維の紡績糸、あるいはこれらを織物状や編物状に製織若しくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することも勿論有効である。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

【0025】

そして分子中に上記反応性官能基を有する上記繊維に、前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させると、該繊維分子中に前記一般式〔1〕で示されるアシル基がペンダント状に導入されるが、該アシル基中のカルボン酸は金属イオンとのキレート反応性が非常に高く、従って該アシル基の導入された繊維を用いて金属イオンを含む被処理液を処理すると、その中に含まれる金属イオンは金属キレートを形成して効率よく捕捉される。

【0026】

上記一般式〔1〕で示されるアシル基の導入に用いられる、前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物の好ましい具体例としては、ニトリロ三酢酸・無水物（NTA無水物）、エチレンジアミン四酢酸・二無水物（EDTA・二無水物）、エチレンジアミン四酢酸・一無水物（EDTA・一無水物）、ジエチレントリアミン五酢酸・二無水物（DTPA・二無水物）、ジエチレントリアミン五酢酸・一無水物（DTPA・一無水物）等が例示されるが、中でも特に好

ましいのは、NTA無水物、EDTA・二無水物、DTPA・二無水物である。

【0027】

そして、これらの酸無水物と、分子中に反応性官能基を有する前記繊維とを、N, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、例えば60~100℃程度で30分~数時間程度反応させると、酸無水物基が繊維分子中の反応性官能基（例えば水酸基やアミノ基など）と反応して結合し、前記一般式〔1〕で示されるアシル基がペンダント状に導入され、金属イオンに対して選択的吸着性に優れた繊維を得ることができる。

【0028】

繊維を構成する分子中に反応性官能基が存在しない場合は、該繊維を酸化、グラフト重合など任意の手段で反応性官能基を導入してから、前記ポリカルボン酸の無水物を反応させればよく、また反応性官能基が存在する場合でも、上記ポリカルボン酸の無水物との反応性が低い場合は、反応性の高い反応性官能基を導入してから前記ポリカルボン酸無水物と反応させることも有効である。

【0029】

かくして得られる金属キレート形成能を有する繊維における、上記アシル基の導入量は、上記導入反応に使用する上記ポリカルボン酸無水物の使用量や反応条件等によって任意に調整することができるが、十分な重金属捕捉能を与えるには、前記式によって計算されるポリカルボン酸無水物の置換率を10重量%以上、より好ましくは20重量%以上にすることが望ましい。置換率の上限は特に制限されないが、置換率が高くなりすぎると、繊維の結晶性が高くなって脆弱になる傾向が現れてくるので、経済性なども考慮して100重量%程度以下、より一般的には50重量%程度以下に抑えるのがよい。但し、繊維分子中の反応性官能基の種類や導入量によっては、100~200重量%といった高レベルの置換率を与えることも可能であり、その様に置換率が非常に高く、従って金属イオン捕捉性能の著しく高められた繊維も、用途によっては極めて有用となる。

【0030】

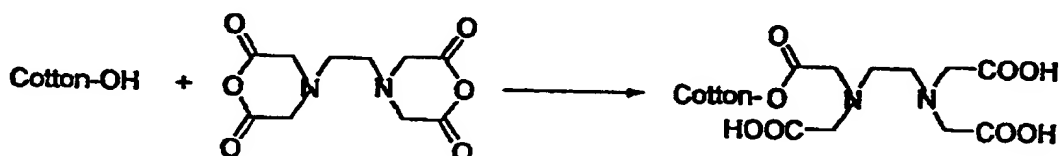
上記アシル基の導入反応を、綿あるいは絹とエチレンジアミン四酢酸・二無水物との反応を例にとって模式的に示すと、下記の通りである。

【0031】

(綿の場合)

【0032】

【化5】

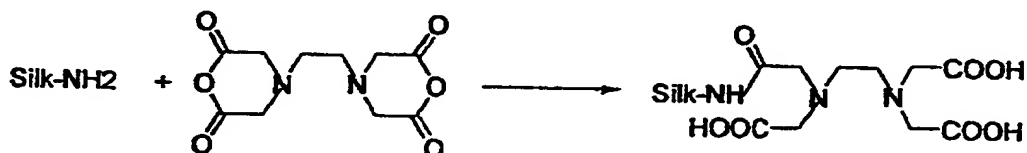


【0033】

(絹の場合)

【0034】

【化6】



【0035】

尚上記では、繊維分子中の水酸基またはアミノ基に前記ポリカルボン酸無水物を反応させた場合を代表的に示したが、 $=NH$ 、 $-SH$ その他の反応性官能基を利用して前記アシル基を導入する場合も、同様に考えればよい。

【0036】

かくして、繊維分子中に前記一般式〔1〕で示されるアシル基を導入することによって、中性付近はもとより低pH域においても、また金属イオン濃度の低い被処理水に適用した場合でも、優れた重金属イオン選択吸着活性を示し、優れた捕捉効果を得ることができる。

【0037】

また、本発明の金属キレート形成能を有する繊維によって吸着・捕捉された金属は、たとえば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理すると、前記アシル基中のカル

ボキシル基から簡単に離脱するので、こうした特性を利用すれば容易に再生することができ、必要によっては再生液から金属を有価金属として回収することも可能となる。

【0038】

上記金属キレート形成性繊維を用いた捕捉対象となる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄など、または希土類元素であるスカンジウム、イットリウム、およびランタノイド系に属するランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムなど、更には放射性元素であるテクネチウム、プロメチウム、フランシウム、ラジウム、ウラン、プルトニウム、セシウムなどが例示される。

【0039】

本発明で使用する上記金属キレート形成性繊維は、用いるベース繊維の性状に応じてモノフィラメント状、マルチフィラメント状、紡績糸状、不織布状、繊維織・編物状、紐状、更には紙など任意の性状のものとして得ることができるが、いずれにしても細径の繊維の分子表面に導入された前述の金属キレート形成性を有する基の実質的に全てが、金属捕捉性能を有効に発揮するので、従来の粒状形態のものに比べて格段に優れた金属捕捉能を発揮する。

【0040】

従って、この金属キレート形成性繊維をフィルターのフィルター素材として使用し、同時に除去すべき不溶性夾雑物の大きさに応じた網目サイズのフィルター層を形成すれば、被処理液が該フィルター層を通過する際に、該被処理液中に含まれる金属イオンがキレート形成性官能基によって捕捉されると共に、不溶性夾雑物は該フィルターの網目によって通過を阻止され、処理液から同時に除去されて清浄化される。

【0041】

尚フィルターの構成自体は格別特殊なものではなく、その用途に応じて前記キレート形成性繊維を一部もしくは全構成素材として使用し、任意の繊維間隙間を有する織・編物もしくは不織布からなる単層もしくは複層構造のマット状に成形

して適当な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の外周側にキレート形成繊維からなる紐状物を綾巻状に複数層巻回した構造、または同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをプリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルターと同様に成形できる。

【0042】

このとき、使用するキレート形成性繊維の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルターとする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整できるので、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルターを得ることができる。

【0043】

なお本発明のフィルターは、フィルター素材の全てを前記キレート形成性繊維で構成し、フィルター層全体に類金属イオンと不溶性夾雑物に対する除去性能を与えることができるが、本発明のキレート形成性繊維は通常のフィルター素材に比べて高価であるので、被処理液体中に含まれる金属イオンと不溶性夾雑物の含有比率に応じて、キレート形成性繊維と通常の濾過用フィルター素材を適当な比率で組み合わせ（混紡、混織・混編、積層など）、比較的低コストで高い清浄化効果が得られる様にすることも可能である。

【0044】

また、本発明で使用する金属キレート形成性繊維は通常のフィルター素材に比べて高価であるので、好ましくは被処理液体中の不溶性夾雑物の大部分を適当な手段で予め除去しておき、その後で金属キレート形成性繊維層を通すことによって、残りの不溶性夾雑物と金属イオンを同時に除去することが望ましい。

【0045】

また該フィルターの作製に当たっては、前述した様な方法によって作製した金属キレート形成性繊維よりなる不織布、織・編物、紐などをフィルター内に組み込むことも勿論可能であるが、金属キレート形成性化合物との反応性官能基を有

する基を有し（あるいは導入された）繊維をフィルター素材として組み込んだフィルターに、金属キレート形成性化合物含有液を循環させ、該フィルター素材に金属キレート形成性官能基を事後的に導入することによって、キレート捕捉能を与えることも可能である。従って、例えばセルロース等をフィルター構成素材とする通常のフィルターを使用し、これに金属キレート形成性官能基を導入することによって、金属イオン除去性能を兼ね備えた本発明のフィルターとすることもできる。

【0046】

本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材としてキレート形成性繊維を使用することにより、次の様な利点を享受できる。

【0047】

①従来の粒状キレート樹脂には、キレート捕捉に機能する部位として外周面と細孔部があるが、細孔部は拡散が遅くて実質的に全官能基がキレート捕捉に寄与し得ないので、キレート樹脂全体としては有効活用率が極めて低く、且つ捕捉し得る元素の絶対量も不十分とならざるを得ず、また不溶性夾雑物に対する除去性能は殆んど期待できないが、本発明のフィルターでは、繊維表面に導入されたキレート形成性官能基の全てが金属成分のキレート捕捉に有効に活用されると共に有効比表面積も大きいので、少量の使用で極めて高いキレート捕捉能が得られると共に、繊維間隙間を調整することによって、被処理液体中の不溶性夾雑物を同時に除去することができ、一回の処理で高い清浄化効果が得られる。

【0048】

②キレート形成性官能基がフィルター素材を構成する繊維表面に露出しているので、吸着速度が高い。

【0049】

③粒状キレート樹脂は一般に乾燥すると脆弱になって微粉化し、実用できなくなるが、本発明で使用するキレート繊維は、繊維素材にキレート形成性官能基を導入したものであるから、乾燥しても脆化することがなく、再生による繰り返し使用も容易である。

【0050】

④粒状キレート樹脂では、充填容器の形状によって使用形態が制限されるが、本発明はキレート形成性繊維をフィルター素材とするものであるから、不織布状や織編物状、紐状などとするにより、使用目的に応じた任意の形状のフィルターに成形できる。

【0051】

⑤粒状キレート樹脂では、粒径によって空隙率が自動的に決まってくるが、キレート繊維であれば、形態を変えることによって充填密度や繊維間空隙を任意に変更できるので、被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物の粒径に応じた高い清浄化効果を確保できる。

【0052】

⑥本発明のフィルターを使用すれば、キレート形成性繊維で金属成分と不溶性夾雑物を捕捉した後、例えば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理することにより、キレートを形成して捕捉された金属元素を簡単に離脱させることができ、それにより再生液から金属成分を有価成分として回収することも可能となる。

【0053】

⑦本発明で使用する前記のキレート形成性繊維は、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンと選択的にキレートを形成する特性を有しているので、その他の金属イオン、例えばMg, Ca, Na, K等の金属、あるいはその他の陰イオン、たとえばフッ素、塩素、酸素等のハロゲンイオン等が共存する場合でも、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンの選択的捕捉材としても極めて有効に活用することができる。従って、様々の製造工程において、Mg, Ca, Na, Kなどが含まれる工程液から有害な重金属だけを除去し、あるいは、例えば飲料水や食品加工用水中に含まれることのあるMg, Ca, Na, K等を残して有害な重金属のみを除去することも可能である。

【0054】

かくして本発明のフィルターであれば、構成素材として使用するキレート形成性繊維独自の金属キレート形成能によって金属を効率よく除去できると共に、不溶性夾雑物を同時に除去することができるので、例えば次に示す様な被処理液体の清浄化に有効に活用できる。

【0055】

a. 飲料水や食品加工用水の浄化（特に重金属を含む有害イオン性物質と不溶性夾雑物の同時除去）。

【0056】

b. 食用油脂などに含まれることのあるニッケル等の金属イオンと共に不溶性夾雑物の除去。

【0057】

c. エンジンオイルやモータオイル等の廃油中に金属触媒等とし混入することのある銅、ニッケル等の金属イオンと共に不溶性夾雑物の除去（廃油処理）。

d. 超純水製造時における微量重金属と共に不溶性夾雑物の除去。

【0058】

e. 各種有機溶剤や重合性モノマーの製造工程あるいは保存中に不純物などとして混入することのある銅、ニッケル、鉄などの金属イオンと共に不溶性夾雑物の除去。

f. 過酸化水素水精製時における微量重金属と共に不溶性夾雑物の除去。

【0059】

【実施例】

次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0060】

実施例

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径 $1\mu\text{m}$ ）を、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」）に装着し、これに、エチレンジアミン四酢酸・2無水物 177g をN，N'-ジメチルホルムアミド 1000ml に 80°C で加熱溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15リットル/分 の流速で $80^\circ\text{C}\times 6\text{時間}$ 循環させた。次いで反応液を排出した後、蒸留水 3000ml を循環させながら、アンモニア水を用

いて pH を約 10 に調整してから約 1 時間循環することにより、未反応のエチレンジアミン四酢酸を溶解し、更に蒸留水を用いて洗浄水が中性になるまで循環・排液を繰り返した。その後、0.1 規定の硫酸水溶液 3000 ml を 1 時間循環した後、蒸留水を用いて洗浄水が中性になるまで循環・排液を繰り返し、金属キレート形成性フィルターを得た。

【0061】

この金属キレート形成性フィルターを、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製商品名「1PP-1-000」）に装着し、Cu, Zn, Ni, Co を各々約 50 ppm を含有し、pH 5 に調製した希硫酸水溶液 10 リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径 10 μ m の二酸化珪素微粉末 2.21 g を分散させた試験液を、15 リットル／分の流速で 25℃ で 30 分間循環させた。

【0062】

その後、試験液中に残存した Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度を定量したところ、いずれも 1 ppm 以下となっていることが確認された。また、該試験液 1 リットルを孔径 0.1 μ m のメンブランフィルターに通し、残存する二酸化珪素を定量することによってその除去率を求めたところ、98% であることが確認された。

【0063】

実施例 2

上記実施例 1 において、エチレンジアミン四酢酸・2 無水物に代えてニトリロ三酢酸・無水物 177 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして、金属キレート形成性フィルターを得た。得られた金属キレート形成性フィルターを用いて実施例 1 と同様の試験を行なったところ、 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度はいずれも 1 ppm 以下となっており、二酸化珪素の除去率は 98% であることが確認された。

【0064】

実施例 3

上記実施例 1 において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をプリーツ状に成

形したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製商品名「TC-1」：公称孔径 $1\mu\text{m}$ ）を使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性フィルターを得た。得られた金属キレート形成性フィルターを用いて実施例1と同様の試験を行なったところ、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} の各金属イオン濃度はいずれも 1ppm 以下となっており、二酸化珪素の除去率は 97% であることが確認された。

【0065】

実施例4

上記実施例1と同様にして得た金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」）に装着し、 Ni を 1300ppb 、 Cu を 30ppb 、 Fe を 460ppb 含有するパーム硬化油2リットルを 60°C に加温して融かし、更に不溶性夾雑物として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 0.51g を分散させた試験液を、 1リットル/分 の流速で 60°C で5分間循環させた。

【0066】

その後、パーム油中の各金属残存量を測定したところ、 Ni は 10ppb 以下、 Cu と Fe はいずれも 5ppb 以下に低減していた。また、該試験液 500ml をトリクロルエチレンで希釈した後、孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターに通し、残存する二酸化珪素量を定量することによってその除去率を求めたところ、 94% であることが確認された。

【0067】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材として金属成分に対して高い捕捉能を有し且つ不溶夾雑物除去性能を兼ね備えた金属キレート捕捉性繊維を使用することによって、被処理液体中の金属成分、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉄などと不溶性夾雑物を同時に除去することができ、それらの清浄化を極めて効率よく行なうことができる。

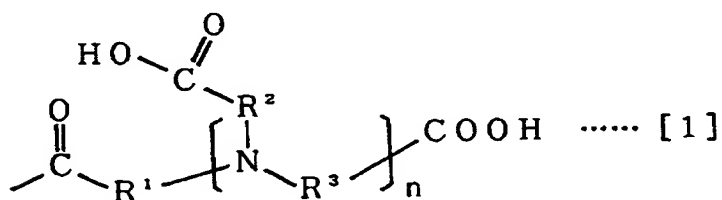
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被処理液体中の金属イオンと不溶性夾雑物を同時に効率よく除去することのできるフィルターを開発すること。

【解決手段】 フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中に下記一般式〔1〕で示されるアシル基を持った基が導入されたキレート形成性繊維が配置され、金属イオンと共に不溶性夾雑物を除去する性能を与えたフィルターと、該装置を用いた流体の清浄化法を開示する。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 592211194
【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
【氏名又は名称】 キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596148629
【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100067828
【住所又は居所】 大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本
町ビル
【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409
【住所又は居所】 大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本
町ビル 三協国際特許事務所
【氏名又は名称】 植木 久一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592211194]

1. 変更年月日	1996年10月15日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
氏 名	キレスト株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[596148629]

1. 変更年月日

1996年10月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

氏 名

中部キレスト株式会社

